

7- W1909-02

SEPARATOR FOR BATTERY AND MANUFACTURE THEREOF

Patent number: JP2021559
Publication date: 1990-01-24
Inventor: NAGAI YOZO; YAMAGUCHI AKIO; YAMAMOTO KAZUO
Applicant: NITTO DENKO CORP
Classification:
- international: **H01M2/16; H01M6/50; H01M10/42; H01M2/16; H01M6/00; H01M10/42; (IPC1-7): H01M2/16**
- european: H01M2/16C3; H01M6/50S
Application number: JP19880171591 19880708
Priority number(s): JP19880171591 19880708

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2021559**

PURPOSE:To prevent a serious accident such as fire and explosion of a battery by forming a separator with a microporous film made of a mixture of polyethylene having a viscosity-average molecular weight of a specified value or less and polyethylene having a viscosity-average molecular weight of a specified value or more. **CONSTITUTION:**A battery separator is formed with a polyethylene microporous film made of a mixture of polyethylene having a viscosity-average molecular weight of 300,000 or less and polyethylene having a viscosity-average molecular weight of 1,000,000 or more. This microporous film has the capability of separating a cathode and an anode and electrolyte resistance, and shows excellent ion conductivity at normal temperature. When the microporous film is exposed to high temperature, its ion conductivity sharply drops relatively rapidly even at low temperature such as 130 deg.C. By this current breaking function of the separator, fire or explosion of a battery is prevented.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

平2-21559

⑤ Int. Cl.⁹

H 01 M 2/16

識別記号

P

庁内整理番号

6435-5H

⑬ 公開 平成2年(1990)1月24日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 電池用セパレータとその製造法

⑮ 特 願 昭63-171591

⑯ 出 願 昭63(1988)7月8日

⑰ 発 明 者 長 井 陽 三 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑰ 発 明 者 山 口 章 夫 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑰ 発 明 者 山 本 一 夫 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑱ 出 願 人 日 東 電 工 株 式 会 社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

⑲ 代 理 人 弁 理 士 祢 宜 元 邦 夫

明 細 書

1. 発明の名称

電池用セパレータとその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 粘度平均分子量が30万以下のポリエチレンと粘度平均分子量が100万以上のポリエチレンとの混合物を素材としたポリエチレン微孔フィルムからなる電池用セパレータ。

(2) 混合物中に占める粘度平均分子量が30万以下のポリエチレンの割合が1～90重量%である請求項(1)に記載の電池用セパレータ。

(3) つぎの四つの工程；

a) 粘度平均分子量が30万以下のポリエチレンと粘度平均分子量が100万以上のポリエチレンとを良溶媒に加熱溶解する工程

b) 上記工程で得た溶液を用いて加熱下でフィルム成形する工程

c) 上記工程で得たフィルム状物を貧溶媒に浸漬処理する工程

d) 上記浸漬処理後のフィルム状物を延伸処理

する工程

を含むポリエチレン微孔フィルムからなる電池用セパレータの製造法。

(4) a 工程において、まず粘度平均分子量が30万以下のポリエチレンを良溶媒に加熱溶解させ、ついでこれに粘度平均分子量が100万以上のポリエチレンを加えて加熱溶解させるようにした請求項(3)に記載の電池用セパレータの製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は一次電池や二次電池などの各種電池に用いられる電池用セパレータとその製造法に関する。

〔従来の技術〕

電池用セパレータとしては、陰陽両極を隔離するためのセパレータ本来の機能を有するとともに、用いる電解液に対して十分な耐性を有していることが必要で、さらに重要なことは電池の内部抵抗を増大させることのない良好なイオン導電性を備えていなければならない。

従来、このような性能を満たすものとして、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレンなどからなる微孔フィルムや不織布などが知られており、中でも特公昭46-40119号公報に開示されるフィルム成形条件や延伸処理およびアニーリング処理などの条件を限定した特定の方法で製造されるポリプロピレンを代表とする微孔フィルムは、上述の性能を高度に満足するものとして、各種電池のセパレータとして特に賞用されている。

ところで、渦巻型電池のように大電流が流れる構造の電池にあつては、強制放電などの誤使用に起因した内部短絡によつて異常電流が流れ、これに伴つて内部温度が著しく上昇し、遂には火災や爆発という重大事故を引き起こす危険性がある。この回避のため、電池の構造自体を防爆型とするなどの工夫が種々とられているが、異常電流とこれに伴う発熱とを防止するという観点からは、本質的な解決策とはなっていない。

一方、前記公報に開示される微孔フィルムは、

イオン導電性を備えているとともに、高温状態にさらされたとき上記従来公知の微孔フィルムに比しより低い温度でかつ速やかにイオン導電性の低下つまりは電気抵抗の増大化が生じて、火災や爆発などの重大事故を防止するに充分な非常に良好な電流遮断機能を発揮する電池用セパレータとその製造法を提供することを目的としている。

〔課題を解決するための手段〕

この発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、特定分子量の2種のポリエチレンを素材とした微孔フィルムが陰陽両極の隔離機能と電解液に対する耐性とを備えて、かつ常温下で非常に良好なイオン導電性を示すとともに、これが高温状態にさらされたとき前記従来公知の微孔フィルムに比しより低い温度、たとえば130℃程度でも比較的速やかにイオン導電性の急激な低下が起こつて、電池の火災や爆発などを防止するに充分な良好な電流遮断機能を発揮するものであること、またかかる微孔フィルムが2種のポリエチレンに対する良溶媒および貧溶媒を用いた特

常温では良好なイオン導電性を示すが、高温下ではイオン導電性が著しく低下して電気抵抗が増大する性質を有しており、この性質が電池の火災や爆発を防止するうえで非常に役立つものとして期待されている。すなわち、上記の微孔フィルムを電池用セパレータとして使用すると、異常電流の発生で電池の内部温度が上昇したときセパレータ自体の電気抵抗が増大する結果、上記電流がこのセパレータによつて遮断されてそれ以上の内部温度の上昇が阻止されるため、火災や爆発などの重大事故に至らないというものである。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記公知の微孔フィルムは、かなり高温、たとえば180℃以上とならなければ異常電流を遮断するに充分な電気抵抗の増大化がみられず、かかるフィルムを電池用セパレータとして応用するだけで前記火災や爆発などの重大事故が確実に防がれるものとは決していえなかつた。

この発明は、上記の事情に鑑み、電池用セパレータとして望まれる前記一般的機能、特に良好な

定手法によつて容易に製造しうるものであることを知り、この発明を完成するに至つた。

すなわち、この発明は、粘度平均分子量(粘度法によつて測定される平均分子量を意味する。以下同様)が30万以下のポリエチレンと粘度平均分子量が100万以上のポリエチレンとの混合物を素材としたポリエチレン微孔フィルムからなる電池用セパレータと、つぎの四つの工程；

- a) 粘度平均分子量が30万以下のポリエチレンと粘度平均分子量が100万以上のポリエチレンとを良溶媒に加熱溶解する工程
- b) 上記工程で得た溶液を用いて加熱下でフィルム成形する工程
- c) 上記工程で得たフィルム状物を貧溶媒に浸漬処理する工程
- d) 上記浸漬処理後のフィルム状物を延伸処理する工程

とを含む上記電池用セパレータの製造法とに係るものである。

〔発明の構成・作用〕

この発明において用いられる2種のポリエチレンのうちの一方は、粘度平均分子量が30万以下、特に好適には25万以下で通常1,000程度までのものであつて、主に高温状態にさらされたときのイオン導電性の低下に寄与して異常電流の遮断機能の発現に貢献するものである。このポリエチレンの密度としては0.90~0.97の範囲、メルトインデックスとしては0.1~100g/分の範囲であるのがよく、これら範囲内で密度およびメルトインデックスを適宜選択することにより、イオン導電性の低下が起こる温度および時間(速度)を任意に制御することができる。

他方のポリエチレンは、粘度平均分子量が100万以上、特に好適には120万以上で通常500万程度までのものであつて、一般に超高分子量ポリエチレンと呼ばれているものである。市販品としては、三井石油化学工業社製の商品名ハイゼックスミリオン、ヘキスト社製の商品名ホスタレンGURなどがある。このポリエチレンは、目的とする微孔フィルムの構造および機械的特性を規制

する役割を果たし、これを使用しなければ陰陽両極の隔離機能と電解液に対する耐性を備えて、かつ常温下で良好なイオン導電性を示す強靱な微孔フィルムを得ることが難しくなる。

この発明において上記2種のポリエチレンの混合比率としては、混合物中つまり両者の合計量中に占める粘度平均分子量が30万以下のポリエチレンの割合が通常1~90重量%、特に好適には5~50重量%となるようにするのがよい。粘度平均分子量が30万以下のポリエチレンの割合が過少ではイオン導電性の低下に基づく電流遮断機能が十分に発現されず、逆に過多となると機械的特性などの低下をきたし、いずれもこの発明の目的とするようなポリエチレン微孔フィルムが得られない。

このような2種のポリエチレンを素材とした微孔フィルムからなる電池用セパレータは、微孔フィルムの作製法として知られる種々の方法で製造できるものであるが、ポリエチレンに対する良溶媒および貧溶媒を用いた下記の四つの工程；

- a) 粘度平均分子量が30万以下のポリエチレンと粘度平均分子量が100万以上のポリエチレンとを良溶媒に加熱溶解する工程
 - b) 上記工程で得た溶液を用いて加熱下でフィルム成形する工程
 - c) 上記工程で得たフィルム状物を貧溶媒に浸漬処理する工程
 - d) 上記浸漬処理後のフィルム状物を延伸処理する工程
- を含む方法を採用することにより、電池用セパレータとして前記すぐれた機能を有するものを容易かつ確実に得ることができる。

上記のa工程において、用いる良溶媒は2種のポリエチレンを溶解または膨潤させうるものであればよく、たとえばキシレン、デカリン、o-ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどの1種または2種以上の溶媒が用いられる。この良溶媒に2種のポリエチレンを加熱溶解させる際の最終的な温度は通常100~180℃程度であり、また全所要時間は約10分~10時間程度である。

加熱溶解の手法は、2種のポリエチレンを良溶媒に混合し、これを攪拌しながら徐々に昇温して溶解させる方法が一般的に採用される。その際まず粘度平均分子量が30万以下のポリエチレンを加熱溶解させ、その後に粘度平均分子量が100万以上のポリエチレンを加えて加熱溶解させるようにするのが、均一な混合物を得るうえで望ましい。

このようにして得られる溶液中の2種のポリエチレンの濃度は一般に0.1~50重量%の範囲にあるのがよく、この濃度が薄すぎると機械的強度の大きいセパレータが得られず、また濃すぎるとイオン導電性の良好なセパレータが得られない。

b工程においては、上記の溶液を用いて通常100~180℃の加熱条件下でフィルム成形するものであり、その際Tダイ法、インフレーション法などの公知の各種成膜技術を任意に採用可能である。フィルム成形後の冷却は、自然放置でもよいし、つぎのc工程で用いるような貧溶媒により強制冷却させるようにしてもよい。

c工程では、上記の如くして得たフィルム状物を貧溶媒中に浸漬処理してフィルム中に含まれる前記良溶媒を洗浄除去するもので、適当な気孔率の微孔フィルムとするうえで重要な工程である。ここで用いる貧溶媒は2種のポリエチレンを常温で溶解しないものであればよく、水や各種の有機溶剤を使用できるが、中でもアルコール類、特にメタノールが好ましい。浸漬処理時間は常温で1秒以上、通常は5秒～30分間とするのがよい。

d工程においては、上記浸漬処理後乾燥して得られるフィルム状物をポリエチレンの融点以下の温度、通常10～130℃で延伸処理するものであり、この延伸処理によつて最終的な気孔率やイオン導電性が決定される。延伸倍率は1.2倍以上、通常1.3～6倍程度となるようにするのがよい。延伸は通常一軸延伸であるが、二軸延伸を行つてもよい。

このようにして得られるポリエチレン微孔フィルムからなるこの発明の電池用セパレータは、厚みが通常5～200 μ mの範囲で、気孔率が一般に

均分子量が30万以下のポリエチレンの密度やメルティンデックスを適宜選択したり、また2種のポリエチレンの混合比率を適宜調整することにより、電流遮断機能を発揮する温度および保持時間(速度)を任意に制御することができ、電池の種類、使用目的などに応じて上記性能の異なる種々の電池用セパレータを提供することが可能である。

さらに、この発明の前記a～dからなる四つの工程を必須とした電池用セパレータの製造法によれば、上述の性能を有する電池用セパレータを容易かつ確実に製造できるから、電池用セパレータの性能面だけでなく生産性の面での改善をも図りうるものである。

〔実施例〕

以下に、この発明の実施例を記載してより具体的に説明する。

実施例1

ガラス容器に、キシレン1,000g、デカリン1,000gおよび粘度平均分子量が20万、密度が0.95、メルティンデックスが10g/分の高

20～90%程度のものである。このセパレータは、上記延伸処理の前または後で架橋処理されたものであつてもよいし、このような架橋処理を施していないものであつてもよい。また、微孔フィルムとしての一般的特性の改良の目的で、酸化防止剤、難燃剤、充てん剤などの各種添加剤が含まれていてもよい。これら添加剤は、前記したa工程においてポリエチレン溶液中に任意に添加することが可能である。

〔発明の効果〕

この発明の電池用セパレータは、分子量の異なる2種のポリエチレン混合物を素材とした微孔フィルムからなるため、電池用セパレータとして望まれる前記一般的機能、特に良好なイオン導電性を備えているとともに、高温状態にさらされたとき従来公知の微孔フィルムよりもより低い温度でかつ速やかに電気抵抗の増大化が生じて、電池の火災や爆発などの重大事故を防止するに充分な非常に良好な電流遮断機能を発揮する。

また、2種のポリエチレンの物性、特に粘度平

密度ポリエチレン20gを秤量して入れ、攪拌機で攪拌しながら、25℃から120℃まで昇温し、同温度で1時間保持して、上記ポリエチレンを溶解させた。

つぎに、この溶液中に、粘度平均分子量が300万の超高分子ポリエチレンの微粉末100gを投入し、攪拌しながら140℃まで昇温し、同温度で1時間保持して、上記ポリエチレンを溶解させた。

このようにして得た溶液を、135℃に昇温したTダイを用いて、押出量100g/分で厚さ100 μ mのフィルム状物に成形し、メタノールで1分間冷却後、巻き取った。つぎに、このフィルム状物をメタノール中に10分間浸漬処理し、良溶媒を洗浄除去したのち、風乾した。さらに、この風乾後のフィルム状物を5cm×10cmの大きさに切断したのち、100℃に昇温した高温引張試験機を用いて、引張速度200mm/分で1軸延伸処理し、室温まで冷却した。延伸倍率は2倍であつた。

このようにして得られたポリエチレン微孔フィルムからなる電池用セパレータは、その厚さが25 μ mで、気孔率が80%であつた。

実施例2

高密度ポリエチレン20 μ mに代えて、粘度平均分子量が25万、密度が0.915、メルトインデックスが40 μ m/分の低密度ポリエチレン20 μ mを用いた以外は、実施例1と全く同様にして、厚さが25 μ m、気孔率が80%のポリエチレン微孔フィルムからなる電池用セパレータを作製した。

比較例1

超高分子ポリエチレンを全く使用せず、高密度ポリエチレンの使用量を20 μ mから120 μ mに変更した以外は、実施例1と同様にしてポリエチレン微孔フィルムからなる電池用セパレータの作製を試みた。しかし、フィルムの機械的強度などが弱すぎて、目的とする均一厚みの微孔フィルムは得られなかつた。

比較例2

厚さ25 μ m、気孔率45%、融点168 $^{\circ}$ Cのポ

リプロピレン微孔フィルム(前記公報に開示の微孔フィルムに相当するセラニーズ社製の商品名ジュラガード-2500)を電池用セパレータとした。

以上の実施例1、2および比較例2の各電池用セパレータの性能として、常態下での電気抵抗と高温状態にさらしたのちの電気抵抗とを測定した。これらの測定は、JIS-C-2313に準じ、電解液として、プロピレンカーボネートと1,3-ジオキソランとを重量比1:1で混合し、これに電解質としての過塩素酸リチウムを1モル/l溶解させてなるものを用いて行つた。

なお、常態下での電気抵抗は、各セパレータの作製直後に25 $^{\circ}$ Cで測定した。また、高温状態にさらしたのちの電気抵抗は、直径8mmのガラス棒に75 μ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルムとともに各セパレータを100 μ m/10mmの張力で巻き付けた状態にして所定の加熱温度(130 $^{\circ}$ C, 140 $^{\circ}$ C, 150 $^{\circ}$ C, 180 $^{\circ}$ C)に15分間放置したのち、25 $^{\circ}$ Cまで冷却して取り出し、同

温度で測定した。

これらの測定結果は、つぎの表に示されるとおりであつた。なお、表中、A~Dは加熱温度を示し、Aは130 $^{\circ}$ C、Bは140 $^{\circ}$ C、Cは150 $^{\circ}$ C、Dは180 $^{\circ}$ Cである。

	電 気 抵 抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)				
	常態試験	加 熱 試 験			
		A	B	C	D
実施例1	0.5	1.5	>200	>200	>200
2	0.7	>200	>200	>200	>200
比較例2	0.6	0.7	0.7	0.9	>200

上記表の結果から明らかなように、この発明のポリエチレン微孔フィルムからなる実施例1、2の電池用セパレータは、常態でのイオン導電性が良好であるとともに、これが高温状態にさらされたとき、従来の比較例2のものに比しより低い温度で急激にイオン導電性が低下して異常電流の遮断機能をより良く発揮するものであることがわかる。